

# SUPPORT FOR PHOTOGRAPHIC PRINTING PAPER AND ITS PRODUCTION

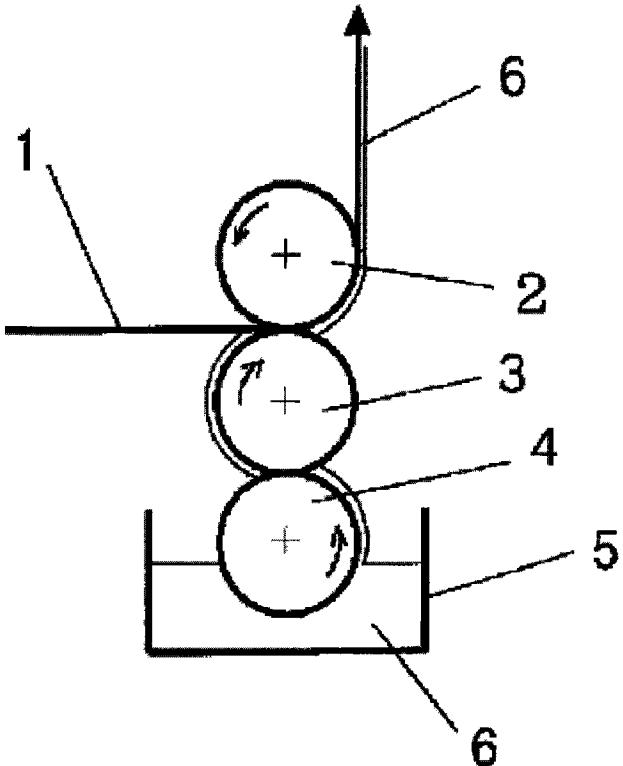
10

**Patent number:** JP2000241933  
**Publication date:** 2000-09-08  
**Inventor:** KAJIWARA AKITOSHI; OMURA NOBORU; MIYAKOZAWA TAMOTSU  
**Applicant:** MITSUBISHI PAPER MILLS LTD  
**Classification:**  
- **international:** B05D7/04; G03C1/74; G03C1/79; G03C1/91; B05D7/04; G03C1/74; G03C1/775; G03C1/91; (IPC1-7): G03C1/74; B05D7/04; G03C1/79; G03C1/91  
- **European:**  
**Application number:** JP19990042430 19990219  
**Priority number(s):** JP19990042430 19990219

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP2000241933

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve coating face uniformity, fast productivity and operation stability by applying a specified coating liquid by using an offset gravure coater and then drying the film to form a base coating layer. **SOLUTION:** This printing paper has a sheet-type substrate, resin coating layers containing a polyolefin resin as the main component on both surfaces of the sheet substrate, and a base coating layer produced by applying a gelatin coating liquid essentially comprising gelatin on the surface where a photographic emulsion is to be applied. The gelatin coating base layer is formed by applying a coating liquid having 0.1 to 15 wt.% gelatin concentration by an offset gravure coater and then drying. In this method, the gelatin-containing coating liquid is applied by way of an offset roll 3 and a gravure roll 4 on a web 1 rotating and travelling along a backup roll 2. In this process, it is necessary to control the gelatin-containing coating liquid to be applied on the offset gravure coater.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-241933

(P2000-241933A)

(43)公開日 平成12年9月8日(2000.9.8)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

G 03 C 1/74  
B 05 D 7/04  
G 03 C 1/79  
1/91

識別記号

F I

G 03 C 1/74  
B 05 D 7/04  
G 03 C 1/79  
1/91

テマコード(参考)

2 H 0 2 3  
4 D 0 7 5

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全14頁)

(21)出願番号

特願平11-42430

(22)出願日

平成11年2月19日(1999.2.19)

(71)出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72)発明者 梶原 明敏

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

(72)発明者 大村 昇

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

(72)発明者 都沢 保

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

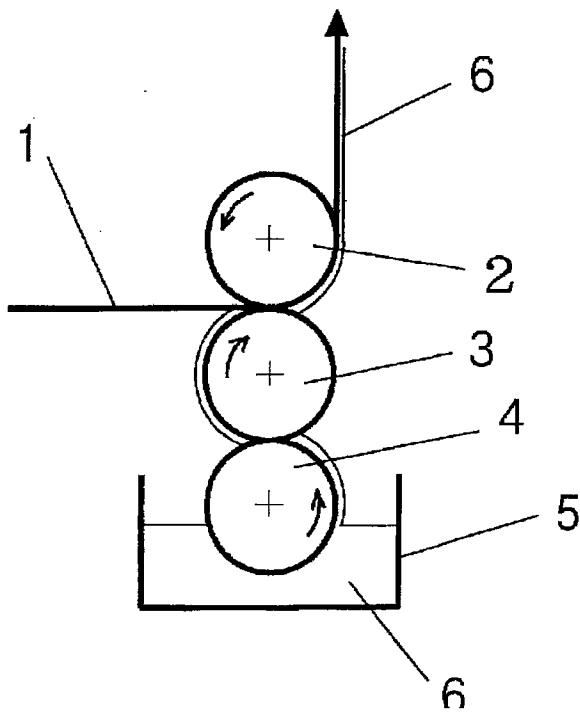
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 写真印画紙用支持体およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】ゼラチン下引き層の150m/分以上の高速塗布においても、塗布面質が均一であり、写真乳剤層との接着性の優れた写真印画紙用支持体を提供する。

【解決手段】写真印画紙用支持体の写真乳剤を塗布する側のポリオレフィン樹脂被覆層表面に、オフセットグラビアコーティングにより、ゼラチン濃度が0.1~1.5重量%のゼラチン溶液を塗布し、乾燥させてゼラチン下引き層を形成する。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 シート状基体の両面にポリオレフィン樹脂を主成分とする樹脂被覆層と、写真乳剤を塗布すべき側の樹脂被覆層上にゼラチンを主成分とするゼラチン塗液を塗布した下引き層とを有し、かつ該下引き層がオフセットグラビアコーティングにより、ゼラチン濃度0.1～1.5重量%の該塗布液を塗布し、乾燥して形成された該下引き層であることを特徴とする写真印画紙用支持体。

【請求項2】 前記請求項1記載の写真印画紙用支持体の製造方法において、ウェブの走行方向であるバックアッププロール回転方向に対して、オフセットロールを逆転させ、また該オフセットロールの回転方向に対してグラビアロールを逆転させ、かつオフセットロールまたは、グラビアロールの回転速度をバックアップロールの回転速度に対して+30%～-50%の範囲内に入るようにオフセットグラビアコーティングを制御し、塗布速度150m/分以上でゼラチン塗液を塗布し、乾燥することを特徴とする写真印画紙用支持体の製造方法。

【請求項3】 オフセットグラビアコーティングが、クローズドドクターを用いたゼラチン塗液の液付け方法であることを特徴とする請求項2記載の写真印画紙用支持体の製造方法。

【請求項4】 グラビアロールが、彫刻パターン85～300線/インチ深さ30～120μmの格子型形状であることを特徴とする請求項3記載の写真印画紙用支持体の製造方法。

【請求項5】 塗布、乾燥の際に、ドライヤーゾーンが3つ以上からなり、かつ、第1ドライヤーゾーンの乾燥温度が後方のそれより高く、さらに最終ドライヤーゾーンへと乾燥速度が低下するように温度勾配を有するか、または同一の乾燥温度とすることを特徴とする請求項2記載の写真印画紙用支持体の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、写真印画紙用支持体に関するものである。さらに詳細に述べるならば、本発明は、150m/分以上でゼラチンを主成分とする塗布液を塗布し、乾燥させてゼラチン下引き層を形成させ、塗布面の均一性に優れ、また、操作安定性に優れ、高速塗布性が優れた写真印画紙用支持体の製造方法に関するものであり、さらに、写真乳剤層に対して、優れた接着性を有する写真印画紙用支持体に関するものである。

**【0002】**

【従来の技術】近年、写真印画紙用支持体としては、紙基体の両面に、ポリオレフィン樹脂を被覆して得られる耐水性の写真印画紙用支持体が広く使用されている。このような耐水性のある写真印画紙用支持体は、ポリオレフィン樹脂被覆層が、疎水性であるため、現像定着処理時に現像液が支持体表面に付着する現象が発生する。

し難く、この為、水洗時間や乾燥時間が短縮され、また、紙基体への処理液の浸透がないため、写真印画紙用支持体の伸縮が抑制され、寸法安定性が向上するなどの利点を有している。

【0003】しかしながら、これらの耐水性のある写真印画紙用支持体は、そのポリオレフィン樹脂被覆層により形成される表面が疎水性であるため、その上に親水性の高いゼラチンをバインダーとして含有する写真乳剤層を強固に接着することは、困難である。そこで疎水性のポリオレフィン樹脂被覆層表面をコロナ放電処理、火焰処理、薬品処理等により、活性化処理して、その接着性を改善した後、これに写真乳剤を塗布する方法が行われるようになった。

【0004】しかし、ポリオレフィン樹脂被覆層表面を上述のようにして活性化する方法は、時として、写真乳剤上にカブリを与え、あるいは、写真乳剤層の塗布厚さが不均一となるなどの問題を起こすことがあった。さらに、表面活性化処理を施しても、得られたポリオレフィン樹脂被覆層表面の活性が経時的に低下するという現象があるため、活性化処理から長時間の経過後に写真乳剤層を塗布した場合、乳剤に対する濡れ性および接着性が不良となり、現像処理工程により写真乳剤層がポリオレフィン樹脂被覆層表面から剥離してしまう製品故障を発生することがあった。

【0005】上記の問題点を改善するため、近年、ポリオレフィン樹脂層表面に、一旦表面活性化処理を行った後、その上に下引き層を設け、この上に写真乳剤層を塗布する方法が実用されるに至った。この方法に於ける下引き層の構成主成分としては、ゼラチンもしくは、ゼラチンを主要成分として含む組成物等が知られている。

【0006】上記ゼラチンを主成分として含む下引き層が一般的に用いられており、近年の写真印画紙用支持体の増産、またはコストダウンに伴い、150m/分以上の高速加工の必要性が増し、従来の加工速度領域とは異なる諸問題が発生するようになってきた。すなわち、従来の塗布方法によれば、高速になればなるほど、急激に下引き層が均一に塗布することができなくなり、その結果、不均一な下引き層上に写真乳剤層を設けても、写真印画紙とした場合に、下引き層の不均一性が写真乳剤層にも反映され、品質故障を発生する原因にもなっている。

【0007】また、不均一になる結果、写真印画紙用支持体の下引き層と写真乳剤層との接着性が部分的に弱い部分が発生するため、現像処理中に写真印画紙用支持体から写真乳剤層が剥離してしまう、写真印画紙の製品として致命的な故障が発生してしまうことがあった。さらに、写真乳剤層が剥離しまう結果、現像液が汚染される結果、現像液自体の寿命も短命化することになり、経済的にも不利益を被るようになる。

得ようとするならば、下引き層を高速でかつ、均一に塗布することが必要になってきた。従来のロッドコート法により下引き層を形成する場合には、塗布液濃度を高くすること、およびロッド番手を大きくすること等により、均一な塗布を得ることを試みられたが、この試みは十分に成功しなかったと特開平5-66519号公報に開示されている。

【0009】下引き層の塗布方法としては、特開平5-61154号公報には、ゼラチンを主成分として含むゼラチン下引層を有し、ゼラチン下引層が、0.3重量%以上、2.0重量%未満のゼラチン濃度を有するゼラチン溶液をエアー圧500mmag以下での低圧エアーナイフコート法により塗布し乾燥して形成する方法が開示されている。

【0010】また、前述の特開平5-66519号公報には、ゼラチン下引層が、4.0重量%以上、但し、1.0重量%未満のゼラチン濃度を有するゼラチン濃度を有するゼラチン溶液を360線以上のグラビアロールを用いて塗布し、乾燥して形成する方法が開示されている。

【0011】しかしながら、ロッドブレードコート法、ブレードコート法、特開平5-61154号公報で公開されたエアー圧500mmag以下での低圧エアーナイフコート法、特開平5-66519号公報で公開された300線以上の細かいグラビアロールを使用したグラビアコート法を用いても、150m/分以上の高速塗布では、均一な塗布面を有するゼラチン下引層を得ることができなかった。

【0012】従来使用されていたロッドブレードコーター、ブレードコーターで、ゼラチンを含有する塗布液を150m/分以上の高速塗布加工を行う場合、ウェブ自身をロッドまたはブレードで均一に支持することできなくなるため、ゼラチンを含有する塗布液を均一に塗布することはできない。また、高速になればなるほど、ロッドまたはブレードの部分で泡が多く発生し、このため、発生した泡がドライヤーで乾燥時に弾けて、特定の場所ではゼラチン下引層が存在しない部分が発生する。この部分に写真乳剤層を設けた場合、写真印画紙用支持体と写真乳剤層との接着性が不十分になり、最悪の場合は、自動現像機内で写真乳剤層が写真印画紙用支持体から剥がれる重大な故障を発生することがあった。

【0013】また、エアーナイフコーターの場合、低圧にせよ高圧にせよ、150m/分以上で高速塗布加工する場合には程度差はあるが、ゼラチン下引層の塗布面に砂目状のムラが発生して、均一に塗布することは非常に難しい。さらに、高速になればなるほど、ゼラチン塗布液が細かい水滴として飛散し、操業上問題があるばかりでなく、飛散した細かい水滴がウェブ表面に落下し、この水滴がウェブに付着したまま乾燥される結果、ゼラチン下引層の不均一性を招き、水滴が多い場合には、乳

きな問題である。

【0014】さらに、150m/分以上の高速塗布加工を行うための障害としては、下引き層を構成する塗布液がゼラチンを主成分とするため、非常に泡が発生し易く高速になればなるほど操業性が悪化することである。この泡については、脱泡機等の装置によりある程度取り除くことはできるが、完全に取り除くことはできず、ゼラチン下引層表面に品質故障を発生させ、操業性ばかりではなく、製品の品質面にも悪影響を及ぼすことになる。

【0015】特開平2-189542号公報には、ウェブの走行速度が100m/分程度の低速塗布域で、ゼラチン下引層の塗布液中に気泡の混入を防ぐため、スリット状オリフィスから押し出し塗布してゼラチン下引層を設ける方法が開示されている。しかしながら、ゼラチン塗布液の循環はないものの、150m/分以上の高速塗布域では押し出した塗布液と高速走行するウェブとの衝突により、細かい水滴や泡が発生することがあり、これらの要因により、製品に品質故障を発生することがあり、スリットオリフィスコーナーを調節しても全く無くすることはできない。

【0016】さらに、高速加工により生産性を高くするために、塗布して形成されたゼラチン下引層は、高速塗布加工するために、従来は100°C前後の高温度で乾燥を行わざるを得なかった。このため、ポリオレフィン樹脂被覆層表面が局部的に軟化して表面が荒れて不均一になり、その結果、写真印画紙用支持体表面の光沢が低下し、さらにそれから得られる写真印画紙表面の光沢も低下するという欠点を有していた。

【0017】このような問題に対して、特開平5-19402号公報には、ゼラチン下引層がゼラチンを主成分として含む水溶液からなる塗布液層を70°C以下の温度において乾燥して形成する方法が開示されている。

【0018】また、特開平8-62775号公報には、ゼラチン下引層がゼラチンを主成分として含む水溶液からなる塗布液層を70°C以下の温度において乾燥し、かつ乾燥温度を乾燥初期から乾燥後期に向けて段階的に高くなるよう設定して乾燥し、形成する方法が開示されている。同公報では、乾燥温度が70°C以下であっても、乾燥工程における乾燥温度が一定であるか、乾燥初期に乾燥温度が高く、乾燥後期に乾燥温度が低い場合には、ゼラチン下引層のゼラチン表面だけが乾燥固化し、ゼラチン下引層内部の乾燥が不充分となり、膜割れが発生することがあったと開示されている。

【0019】ところが、特開平5-19402号公報および特開平8-62775号公報では、ゼラチン下引層の乾燥の際、乾燥に供されるウェブのスピードは150m/分以下であることが好ましく、100~150m/分であることがより好ましい。ウェブのスピードが1

分となることがあると開示されている。

【0020】したがって、前述のような従来の乾燥手段では、ゼラチン下引き層を乾燥させるのに必要なドライヤーの長さが過度に長くすることにより、過剰な設備投資が必要になったり、或いは、塗布速度を遅くする必要が生じて、生産性をとても満足することはなかった。

#### 【0021】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、150m／分以上の高速塗布時における従来のゼラチン含有下引き層塗布に関する前述の欠点を解消することができ、均一な塗布面、高速生産性、操業安定性に優れ、写真乳剤層と写真印画紙用支持体のポリオレフィン樹脂層とを強固に接着させることができ、さらには、塗布した写真乳剤層への悪影響を示さないゼラチン含有下引き層を有する優れた写真印画紙用支持体を提供しようとするものである。

【0022】より具体的に述べるならば、本発明は、150m／分以上の高速加工時におけるゼラチン含有下引き層塗布面の均一性が優れた写真印画紙用支持体の製造方法を提供しようとするものである。

#### 【0023】

【課題を解決するための手段】本発明は、シート状基体の両面にポリオレフィン樹脂を主成分として含む樹脂被覆層と、写真乳剤を塗布すべき側の表面上に、ゼラチンを主成分とするゼラチン塗布液を塗布した下引き層とを有し、ゼラチン下引き層が、オフセットグラビアコーティングによりゼラチン濃度0.1～1.5重量%の塗布液を塗布し、乾燥して形成された下引き層を有する写真印画紙用支持体である。

【0024】本発明は、シート状基体の両面にポリオレフィン樹脂を主成分として含む樹脂被覆層と、写真乳剤を塗布すべき側の表面上に、バックアップロール回転方向に対して、オフセットロールを逆転させ、また、オフセットロールの回転方向に対して、グラビアロールを逆転させ、かつ、オフセットロールまたはグラビアロール回転速度をバックアップロール回転速度に対して+30%～-50%の範囲に入るようにオフセットグラビアコーティングを制御し、塗布速度150m／分以上でゼラチン濃度0.1～1.5重量%の塗布液を塗布し、乾燥する写真印画紙用支持体の製造方法である。

【0025】本発明は、シート状基体の両面にポリオレフィン樹脂を主成分として含む樹脂被覆層と、写真乳剤を塗布すべき側の表面上に、クローズドドクターを用いたゼラチン塗布液の液付け方式により、バックアップロール回転方向に対して、オフセットロールを逆転させ、また、オフセットロールの回転方向に対して、グラビアロールを逆転させ、かつ、オフセットロールまたはグラビアロール回転速度をバックアップロール回転速度に対して+30%～-50%の範囲に入るようにオフセット

で、ゼラチン濃度0.1～1.5重量%の塗布液を塗布し、乾燥する写真印画紙用支持体の製造方法である。

【0026】本発明は、シート状基体の両面にポリオレフィン樹脂を主成分として含む樹脂被覆層と、写真乳剤を塗布すべき側の表面上に、クローズドドクターを用いたゼラチン塗布液の液付け方式により、バックアップロール回転方向に対して、オフセットロールを逆転させ、また、オフセットロールの回転方向に対して、彫刻パターンが格子型で85～300線／インチ、深さ30～120μmであるグラビアロールを逆転させ、かつ、オフセットロールまたはグラビアロール回転速度をバックアップロール回転速度に対して+30%～-50%の範囲に入るようにオフセットグラビアコーティングを制御し、塗布速度150m／分以上で、ゼラチン濃度0.1～1.5重量%の塗布液を塗布し、乾燥する写真印画紙用支持体の製造方法である。

【0027】本発明は、シート状基体の両面にポリオレフィン樹脂を主成分として含む樹脂被覆層と、写真乳剤を塗布すべき側の表面上に、バックアップロール回転方向に対して、オフセットロールを逆転させ、また、オフセットロールの回転方向に対して、グラビアロールを逆転させ、かつ、オフセットロールまたはグラビアロール回転速度をバックアップロール回転速度に対して+30%～-50%の範囲に入るようにオフセットグラビアコーティングを制御して、ゼラチン濃度0.1～1.5重量%の塗布液を塗布し、乾燥の際に、ドライヤーゾーンが3ゾーン以上からなり、かつ第1ドライヤーゾーンの乾燥温度が後方のそれより高く、さらに最終ドライヤーゾーンへと乾燥温度が低下するように温度勾配を有するかまたは同一の乾燥温度とする写真印画紙用支持体の製造方法である。

#### 【0028】

【発明の実施の形態】まず始めに、本発明で使用するオフセットグラビアコーティングの概略について説明する。本発明のオフセットグラビアコーティングの一例を図1に示す。本発明は、この一例に限らず適宜オフセットグラビアコーティングを選択し使用することができる。図1ではバックアップロール2で回転し、走行するウェブ1に対して、オフセットロール3およびグラビアロール4を介して、ゼラチン含有塗布液を塗布する。

【0029】本発明では、オフセットグラビアコーティングに塗布すべきゼラチン含有塗布液の制御が必要となる。塗布するゼラチン下引き層の形成に使用されるゼラチン含有塗布液は、そのゼラチン濃度が0.1重量%未満の時は、ドライヤーに乾燥負荷が大きくなり経済性が乏しくなるばかりでなく、高速加工する場合、塗布ムラが発生し易くなり、そのために、局部的な写真乳剤との接着性を引き起こし、写真適性に悪影響を及ぼす。

【0030】また、ゼラチン濃度が1.5重量%を超える

粘度変動が大きくなる結果、ウェブへ均一に塗布することが難しくなり、温度低下により増粘するため、塗布ムラに成り易く、さらには容易にゲル化を引き起こす等、塗布液の管理が非常に難かしく、操業上の問題点も多いばかりでなく、品質を維持することも難しいため実用的ではない。

【0031】本発明のオフセットグラビアコーティングにおける、バックアップロール、オフセットロール、グラビアロールの3つロールの回転方向について、次の4つの場合に分類することができる。

(1) 各ロールの回転方向がウェブ1の走行方向する方向と順転する場合。

(2) ウェブ1が走行方向する方向、すなわちバックアップロール2と、オフセットロール3の回転方向が順転であるが、グラビアロール4の回転方向が逆転している場合。

(3) ウェブ1が走行方向する方向、すなわちバックアップロール2と、グラビアロール4の回転方向が順転であるが、オフセットロール3の回転方向が逆転している場合。

(4) ウェブ1が走行方向する方向、すなわち、バックアップロール2、オフセットロール3およびグラビアロール4のすべての回転方向が逆転している場合。

【0032】図2に、本発明のオフセットグラビアコーティングにおいて、バックアップロールに対して、オフセットロールを反対に逆転させ、さらに、オフセットロールに対してグラビアロールを逆転させて、ゼラチン含有塗布液を塗布する製造方法についての概略図を示す。図2に示すとおり、グラビアロール4から液付けられたゼラチン含有塗布液を、グラビアロール4と反対に逆転するオフセットロール3に転写させる。オフセットロール3に転写したゼラチン含有塗布液は、オフセットロール3と反対方向に回転するバックアップロール2とともにウェブ1が走行方向する方向で塗布される。

【0033】ここで、バックアップロール2、オフセットロール3およびグラビアロール4の回転方向が順転である(1)の場合、200m/分までは問題なく塗布することができるが、200m/分以上の高速塗布となると、グラビアロール4の彫刻パターンが僅かであるがオフセットロール3に転写され、そのパターンがウェブ1上に転写されることがあり、製品上問題はないが、塗布面の品質が若干劣ることがある。

【0034】また、ウェブ1が走行方向する方向と同じ回転方向のバックアップロール2に対して、オフセットロール3またはグラビアロール4の回転方向が反対に逆転する(2)または、(3)の場合は、(1)の場合よりもより高速塗布域、塗布条件にもよるが300m/分まではグラビアロール4の彫刻パターンは発生せず、また、発生しても程度は非常に軽微であり、乳剤を塗布し

【0035】最後に、本発明の製造方法であるウェブ1が走行方向する方向、すなわち、バックアップロール2、オフセットロール3およびグラビアロール4のすべての回転方向が逆転である(4)の場合、グラビアロール4が高速回転すればするほど、オフセットロール3に転写させるゼラチン含有塗布液が不均一になるため、それぞれのロールを反対方向に逆転させることにより液付き量を不均一化させ、また、グラビアロール4のパターンが塗布面に転写されないようにする。3本のロールをそれぞれ反対方向に逆転させることにより、400m/分の高速でも、均一な塗布面が得られ、操業上の問題点がなく、さらに、その上に乳剤を塗布した写真印画紙としても品質上問題がない。

【0036】本発明の製造方法においては、前述の図2の通り、ウェブが走行方向する方向、すなわち、バックアップロール、オフセットロールおよびグラビアロールのすべての回転方向が反対方向に逆転させ、バックアップロールの回転速度に対して、オフセットロール回転速度、または、グラビアロール回転速度が+30%~-50%の範囲に回転制御を行い塗布液の塗布を行う。

【0037】本発明の製造方法では、回転方向がすべて逆転しているが、バックアップロールの回転速度が、オフセットロール回転速度またはグラビアロール回転速度が等速であることが好ましいが、グラビアロールの彫刻パターンが転写されるとか、塗布面質が劣るというような種々の要因により、オフセットロール回転速度、または、グラビアロール回転速度を変更して制御することができる。但し、バックアップロール回転速度に対して、オフセットロール回転速度、または、グラビアロール回転数速度のいずれかが+30%を超える高速か、または、-50%未満の低速で回転制御する場合、塗布面質が低下するばかりか、それぞのロール間で泡、液ハネ等が発生し操業的に問題があり、実用的ではない。

【0038】本発明は、ゼラチン下引き塗布液を高速塗布するため、泡対策が必要となる。通常よりもロールの回転速度が非常に高速になるので、通常のカラーパンによる液上げ方式によると、連続操業時間が長くなると、カラーパン6内に泡がどうしても発生してしまう。カラーパン6内のゼラチン下引き塗布液は、通常、回流させ新液を追加して補給する方式を取っているため、泡をなくすためには、消泡装置を付設する必要となるが、完全に取り去ることはできず、充分な消泡効果は得られない。

【0039】なお、この泡は、塗布操業開始直後は、少なく特に支障はないものの、塗布時間、塗布速度、塗布液濃度により回流が行われるようになると、その泡の発生は増大することがわかっている。この泡は、グラビアロール4で液上げされて、オフセットロール間でも消滅することなしに、ウェブ1へ転写されてしまう。このた

手段が高速塗布加工においては、大きな課題となる。

【0040】本発明では、この課題を解決するために、クローズドドクターをオフセットグラビアコーティングに付設した液付け方式に変更することで高速塗布加工時の泡を著しく軽減することができた。図3にクローズドドクター7を付設した本発明のオフセットグラビアコーティングの一例を示す。さらに、図4にクローズドドクターの概略図を示し簡単に説明する。

【0041】塗布液6は、塗布時には回流されるが、図1で示すようなカラーパンの開放系ではないため空気が入り難いため泡が塗布液に発生することはない。すなわち、塗布液6は、グラビアロール4およびドクターブレード10のスチールドクター刃7およびプラスチックドクター刃8に囲まれ、塗布液6は、空気に触れ難い閉鎖系になっており、塗布液6中に泡が発生することはない。また、塗布液6は回流するが、空気が漏れ難く、入り難いので高速回転するグラビアロール4との間ににおいても泡が発生することがない。したがって、本発明のクローズドドクターを使用する結果、高速塗布加工時でも、回流系における泡の発生はなくなり、ゼラチン下引き層の塗布面質に影響を及ぼすことはなくなる。

【0042】本発明のクローズドドクターを使用する製造方法においては、ゼラチン下引き層形成に使用されるグラビアロールは、彫刻パターンとしては、台形に彫られた格子型が用いられる。クローズドドクターは、図4の示された通り、塗布液中に空気が混入しないように、ドクター刃で塗布液が満たされた密閉空間を構成するとともに、ドクター刃により余剰の塗布液を搔き落とす作用もある。したがって、連続操業によりドクター刃は、グラビアロールと常時接触しているので摩耗してしまう。台形に彫られた格子型の彫刻パターンの場合、その形状から摩耗によりその体積はそれほど変わらず、ゼラチン含有塗布液が満たされたため、多少摩耗してもゼラチン含有塗布液の液付け量は、それほど変わらない。

【0043】しかしながら、例えば、彫刻パターンとして、四角錐に彫られたピラミッド型を選択した場合、その形状のため、摩耗すると体積が激減してしまう。塗布速度が高速になればなるほど、当然摩耗が早まり塗布量調節が難しくなり、また、摩耗が塗布幅方向で、不均一になったり、急激に塗布量が変動する結果、塗布面は非常に荒れたものとなり、最悪の場合は、写真乳剤塗布時に品質故障を発生する製品を製造することになる。

【0044】また、摩耗が短時間に進行する場合、塗布液へ急激に異物が混入されるため、異物を回収し難くなったり、また、回収液から異物を取り除くためのフィルター等の異物の回収効率が著しく低下し、下引き層へ混入される可能性が高くなることもあり、高速安定生産において好ましい状態であるとは言えない。

【0045】さらに、彫刻パターンとして、三角型の溝

される場合、ピラミッド型の彫刻パターンよりも摩耗による容量の減少は少ないものの、格子型の彫刻パターンよりは劣ってしまう。したがって、台形に彫られた格子型の彫刻パターンが連続操業安定性に優れていることがわかる。

【0046】本発明では、グラビアロールの形状パターンの他に、その形状の大きさが限定される。本発明は、85~300線/インチの彫刻パターンを有するグラビアロールが使用される。300線を超える細かい彫刻パターンを有する場合、ゼラチンを主成分として含有する溶液を150m/min以上の高速塗布する際に、塗布ムラを生じ易く、すなわち得られる塗布面の均一性が劣り、不適である。逆に、85線/インチ未満の彫刻パターンが粗い場合は、グラビアロールの表面形状パターンがオフセットロールを介してウェブに転写される結果、塗布ムラを生じ、すなわち得られる塗布面の均一性が劣り、不適である。

【0047】また、同様に、グラビアロールの深さについては、30μm以上120μm以下に制御される。30μm未満である場合、液付き量が高速塗布加工の時に、充分確保できなくなり不均一となり、また、120μmを超えるとグラビアロールの彫刻パターンが転写されるようになり実用的ではなくなる。

【0048】本発明のグラビアロールの形状パターンは、格子型に限定されるが、ゼラチン塗布量、あるいはゼラチン塗布液濃度、すなわちその粘度により、その形状の大きさは、適宜選択して使用することができる。

【0049】本発明は、ゼラチン含有塗布液の高速塗布加工を行うため、特別な乾燥手段が必要となる。そのため、ゼラチン下引き層塗布後、乾燥させるためのドライヤーゾーンが3つ以上の多段階に乾燥させる必要性があり、各ドライヤーゾーンは、乾燥初期から乾燥後期へ低くなるように制御する必要がある。

【0050】本発明においては、乾燥初期の第1段階目ドライヤー設定温度を第2段階目よりも乾燥温度を高く設定し、第2段階目以降のドライヤー温度設定を第1段階目の設定より低く設定して乾燥するものであり、第2段階目以降のドライヤー温度設定を同じにしても構わないし、段階的にドライヤー温度設定を低くなるように制御しても構わない。

【0051】この理由は、本発明では、150m/min以上の高速塗布加工を行うため、ゼラチン下引き層塗布を急速に固化、固定する必要がある。150m/min未満の速度では、ゼラチン下引き層の塗布液が乾燥するまでに泳ぐ（液状のため、ウェブ上でゼラチン塗布液が移動してしまい、塗布面が不均一になる状態）ことはないが、ウェブが高速走行すると、乾燥前に塗布液が泳いでしまうことが多い。したがって、できるだけ早めに乾燥する必要があり、本発明では、乾燥初期の段階で一気に表面

せ、徐々に温度を下げ内部まで乾燥させる。

【0052】本発明の製造方法において、ドライヤーの乾燥温度設定は、特に限定はしない。但し、塗布速度によりドライヤーの温度条件は、各ドライヤーボーンにおいて乾燥初期から乾燥後期へ段階的に低くなるように制御する必要があるが適宜調整することができる。しかしながら、ドライヤー後期の出口でウェブの表面温度が、70°C以下の温度になるように制御される。ウェブの表面温度が70°C以上となると、ポリオレフィン樹脂被覆層の表面が軟化して、ドライヤー以降の巻き取られるまでの工程におけるペーパーロールとの接触により、表面が荒れて実用性が失われることがあるためである。

【0053】本発明のゼラチン下引き層は、写真乳剤層に悪影響を与えることなくゼラチン下引き層と乳剤層との接着性を向上させるには、乾燥重量にして40mg/m<sup>2</sup>以上のゼラチンを含む下引き層形成用塗布液を、均一に塗布乾燥して得られることが好ましい。本発明の写真印画紙用支持体において、ゼラチン下引き層の塗布量は、前述のように、乾燥重量にして40mg/m<sup>2</sup>以上であることが好ましく、60~300mg/m<sup>2</sup>であることがより好ましい。300mg/m<sup>2</sup>を超えると、経済性が乏しくなるばかりか、乳剤層とゼラチン下引き層との接着性が弱くなることがあり、乳剤層との硬膜適合性を検討しなければならなくなってしまう。

【0054】ゼラチン下引き層形成用塗布液は、一般にゼラチンとゼラチンに対し、相溶性を有する有機溶剤、ゼラチン硬膜剤、界面活性剤、増粘剤、pH調整剤、消泡剤、腐敗防止等を含むもので、さらにこれに水溶性あるいはエマルジョン系接着剤を混合することもある。

【0055】また、ゼラチン下引き層を塗布形成した後に、これにコロナ表面処理を施すと、その表面処理効果が良好となり、かつ、この効果が永続するが、コロナ放電処理を施さなくとも十分良好な接着性を示す。

【0056】本発明の写真印画紙用支持体の構成要素についてさらに詳述する。本発明のシート状基体は、一般に写真印画紙に用いられている紙基体であれば、全て使用できる。例えば、天然パルプ紙、合成パルプ紙、天然パルプと合成パルプの混抄紙等のほか、各種の抄き合わせ紙を挙げることができる。これらの紙基体には、一般に製紙で用いられるサイズ剤、定着剤、紙力増強剤、填料、帯電防止剤、pH調整剤、顔料、染料等の添加剤が配合されていてもよい。さらに、表面サイズ剤、表面紙力剤、帯電防止剤が表面塗布されていてもよい。

【0057】この基体の表裏両面上にポリオレフィン樹脂被覆層が被覆形成される。ポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のα-オレフィン単独重合体、α-オレフィンの共重合体およびそれらの各種重合体の混合物などから選ぶことができる。特に好みのポリオレフィン樹脂は、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン等の混合物である。

【0058】ポリオレフィン樹脂に白色顔料、有色顔料、蛍光増白剤、酸化防止剤、分散剤との各種添加剤を添加することはすでに知られているところであり、本発明においても、写真乳剤層の塗布される表面ポリオレフィン被覆層にこれらの添加剤を添加することができる。

【0059】なお、シート状基体としては、前述の天然パルプを主体とする紙基体の他に、各種合成紙、フィルムなどを使用することができる。また、シート状基体に電子線硬化樹脂を被覆したもの、あるいは、電子線硬化樹脂とポリオレフィン樹脂溶融押出との組み合わせにより被覆して得られる複合体も、本発明の写真印画紙用支持体に使用することもできる。

【0060】本発明の支持体において、下引層塗布前の表面ポリオレフィン被覆層に、あるいは、ゼラチン下引き層に施される活性化処理は、従来知られているコロナ放電処理、火焰処理、活性化薬品処理、または、低温プラズマ処理などから、所望に応じて選ぶことができる。このようにして表面活性化された、表面ポリオレフィン樹脂被覆層上にゼラチン下引き層が形成される。

【0061】本発明のゼラチン下引き層に使用されるゼラチンは、ゼラチン下引き層上に塗設される写真乳剤層に悪影響を及ぼさないものである限り、どのような種類のものであってもよい。例えば、ゼラチンは、骨から抽出されたものであってもよく、あるいは、皮から抽出されたものであってもよい。また、ゼラチン抽出方法は、酸性法であってもよく、あるいは、アルカリ法であってもよい。さらに、ゼラチンの物性についても格別の限定はなく、例えば、そのゼリー強度については、下引層として一般的に用いられる水準にあればよく、また、例えば、その粘度は、下引層として一般的に用いられるものと同じ程度のものであればよい。

【0062】本発明のゼラチン下引き層は、前述のように、ゼラチンを主成分とするもので、その他に、必要に応じて、硬膜剤、界面活性剤、増粘剤、白色顔料、マット化剤、消泡剤、帯電防止剤、かぶり防止剤等の添加剤を含んでもよい。これら添加剤の合計量は、ゼラチン重量に対して、10%以下であることが好ましい。

【0063】本発明のゼラチン下引き層形成用塗布液に使用可能な硬膜剤としては、例えば、クロム明礬等の無機硬膜剤、あるいは、アルデヒド型硬膜剤、N-メチロールおよび、アセタール硬膜剤、エポキシ硬膜剤、アジリジン硬膜剤、ムコハロゲン酸硬膜剤、活性ハロゲン硬膜剤、ジクロロ-S-トリアジン硬膜剤、活性オレフィン硬膜剤、イソオキサゾリューム塩硬膜剤、メタンスルホン酸エステル硬膜剤、または、活性エステル硬膜剤等の有機硬膜剤などがある。

【0064】本発明のゼラチン下引き層形成用塗布液に使用可能な界面活性剤としては、サポニンの如き天然物の他に、高級脂肪酸アルカリ金属塩、アルキル硫酸塩アル

ン性界面活性剤、高級アミンハロゲン酸塩、ハロゲン化アルキルビリジニウム、第4アンモニウム塩等の陽イオン性界面活性剤、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル等の非イオン性界面活性剤および、アミノ酸等の界面活性剤等がある。

【0065】本発明のゼラチン下引層形成用塗布液に使用可能な増粘剤としては、カゼイン、デンプン、天然ガス等の天然物の他、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリビニルアルコール等の水溶性高分子などを用いることができる。

【0066】本発明のゼラチン下引層に、使用可能な白色顔料としては、二酸化チタン 硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、アルミニナ白酸化亜鉛、シリカ白、三酸化アンチモン、リン酸チタニウムなどがある。

【0067】本発明のゼラチン下引層形成用塗布液に使用可能な消泡剤としてはメチルアルコール、エチルアルコールの他、オクチルアルコール、シクロヘキサンオールその他の高級アルコールあるいは、エチレングリコールさらには、スパンその他の非イオン活性剤や、シリコーン消泡剤等がある。

【0068】本発明のゼラチン下引層形成の際、塗布液を塗布後、乾燥までの間に、低温凝固処理を施す必要は必ずしもないが、これを施してもよい。さらに、これらのいずれかの方法により、塗布乾燥して得られたゼラチン下引層の表面に前述のような活性化処理（例えば、コロナ放電処理）を施してもよい。

【0069】

【実施例】以下、本発明を実施例により、さらに説明するが、これらにより本発明の範囲が限定されるものではない。特に、指定がない場合は重量%で示す。坪量180g/m<sup>2</sup>の天然パルプ紙基体の表裏両面のそれぞれに、コロナ放電処理を施してから、ゼラチン下引き層を設ける面には、10%二酸化チタン含有ポリエチレン樹脂、および、その反対面にはポリエチレン樹脂をそれぞれ厚さ30ミクロンに押出し塗布し、紙基体を連続的にポリエチレン樹脂で被覆した。

【0070】続いて、このコロナ放電処理を施されたポリオレフィン樹脂被覆層の表面（写真乳剤層設ける面）に、下記組成の下引き層形成用塗布液を、実施例および比較例に記載されたそれぞれの条件により、所定ゼラチン濃度の塗布液を用いて、塗布液を塗布し、ドライヤーで乾燥し、下引き層を形成し、写真印画紙用支持体を得た。

【塗布液配合】

ゼラチン	対全量	所定の濃度
硬膜剤	対ゼラチン	1.0%
界面活性剤	対全量	0.1%

における下引層の塗布均一性を評価した。さらに、この写真印画紙用支持体の下引き層上に写真乳剤を塗布し、写真印画紙の現像処理を施して、乳剤膜付き性を評価した。

【0072】先ず始めにこれら、実施例、または比較例において、その製品の評価に用いた各種試験法および評価方法を下記に簡単に述べる。

【ゼラチン塗布液の液性評価】ゼラチン塗布液の液性については、下記の通り評価を行った。連続120時間操業を行い、系内に回流するゼラチン塗布液の液性について目視により観察して評価を行った。上記、目視評価の基準は、

○：泡、液ハネ等が全くなく、操業性非常に良好。

○～△：泡、液ハネ等が僅かに見られるが、品質上全く問題なく良好。

△：泡、液ハネ等が見られるが、通常製品レベルで問題はない。

△～×：泡、液ハネ等が発生し、操業性が部分的にやや不良で、連続操業するには問題があり不可。

×：泡、液ハネ等が非常に多く発生し、操業性不可。かつ、製品故障多発して品質上も不可。

の5段階で官能評価した。△～×レベルについては、製品限度レベルであるが、実操業上好ましいレベルではなく、実用的ではない。

【0073】【下引層の塗布面質評価】染料を溶解した0.5重量%水溶液中に得られた写真印画紙用支持体を25°Cで10秒間、浸漬し、写真印画紙用支持体を良く水洗してから、塗布面の着色状態により塗布面質を目視による4つの官能評価を行い、それらを組合せて総合評価を行った。その評価について、下記の通りに定めた。

（1）ムラ

均一に染まらずに濃淡ムラがある状態。ゼラチン塗布量が不均一になっていることを示す。

（2）筋

支持体の走行方向に向かって筋状に濃淡ムラがある状態。支持体の幅方向でゼラチン塗布量が不均一になっていることを示す。

（3）白抜け

支持体の走行方向に向かって筋状の未染色部分。支持体の幅方向の特定部分にゼラチンが塗布されていない部分が存在すること。

（4）ハジキ

点々と部分的に未染色部分が存在する状態。塗布液がポリエチレン樹脂被覆層で濡れ性が乏しくはじかれるか、乾燥時に泡が弾けた状態でゼラチン塗布層が存在しないこと。

（5）総合

上記4点を総合的に考慮して、実用性を判断した。上

○：非常に良好

○～△：良好

△：通常製品レベル

△～×：部分的にやや不良であり、実用上、製品不可

×：製品不可

の5段階で官能評価した。△～×レベルについては、部分的に製品限度以下のレベルが発生するため、実操業上好ましくなく、実用的ではないので不可とする。また、下引き層の塗布面質は、下引き層上に乳剤を塗布した乳剤層表面にもほぼ反映されるため、写真印画紙としての評価とほぼ同等である。

【0074】〔乾燥性〕乾燥性については、写真印画紙用支持体を製造時のドライヤー出口にて目視観察、また、製造直後に、写真印画紙用支持体表面を乾いているか、ゼラチン下引き層を目視観察するとともに、光学顕微鏡（50倍程度）で詳細に観察する。この観察により、ゼラチン下引き層の乾燥状態を見極める。

○：非常に良好

○～△：やや良好

△：通常製品のレベル

△～×：部分的にやや乾燥不良、もしくは過乾燥気味で、実用上は製品不可とする

×：乾燥不良、もしくは過乾燥で製品不可

【0075】〔乳剤膜付き性〕得られ写真印画紙用支持体に、写真乳剤を塗布して、作成した写真印画紙をカラ一印画紙用現像剤に35℃で、2分間浸漬し、現像液に浸漬したまま、写真印画紙用支持体のポリオレフィン樹脂被覆層が傷つかない程度の力で、写真乳剤層の表面を刃物で格子状に3～4個所傷をつける。軽く水洗後、傷の格子状部分を指で10回擦り、写真乳剤層の剥離状況を観察した。その結果を乳剤の膜付き性として、

○…非常に良好

○～△…やや良好

△…現行製品レベル

△～×…部分的にやや不良のため、実用上は製品不可とする

×…製品不可

の5段階に官能評価した。この評価は、下引層上に写真乳剤を塗布後、温度40℃、湿度RH50%の条件下で3日間エージング後に行う。△～×レベルについては、部分的には、製品限度レベルの部分も存在するが、条件が厳しい現像所で処理される場合は、製品不可になる可能性があり実用的なレベルとは言えない。

#### 【0076】実施例1～6

実施例1～6は、オフセットグラビアコーティング機を使用し、オフセットロールとグラビアロールの回転方向はそれぞれ順転で行い、表1記載の彫刻パターンが四角推に彫られたピラミッド型で、異なる大きさと深さのグラビアロールを使用し、ゼラチン塗布液をカラーパンによる液付け方式で、塗布速度150～250m/分で、ゼラチン濃度0.1～15%の塗布液を用いて塗布した。乾燥条件は、ウェブ出口温度が70℃を超えないように、3つのドライヤーゾーンすべて同じ設定温度で、100～160℃に適宜調整して塗布液を乾燥させ、下引き層を形成させた。塗布後、下引き層の乾燥塗布量を測定し、合わせて表1に記載する。

#### 【0077】比較例1～3

比較例1～3は、実施例3と同じゼラチン濃度2%、塗布速度200m/分、および、乾燥条件は、実施例3と同じドライヤー温度設定条件で実施した。比較例1は、プレーンのメタバーを使用したロッドブレードコーティング機、比較例2は、5mmのステンレス製ブレード刃を使用したブレードコーティング機、また、比較例3は、エアーポンプ400mmaqで使用したエアライフルコーティング機にそれぞれ塗布方式の変更を行い、ゼラチン塗布液の塗布を行った。

#### 【0078】比較例4、5

比較例4、5は、塗布速度200m/分で、表1記載の彫刻パターンが三角推に彫られたピラミッド型で大きさ、深さが異なるグラビアロールを使用したオフセットグラビアコーティング機において、オフセットロールとグラビアロールの回転方向を順転で、下引き層形成用塗布液のゼラチン濃度をそれぞれ0.08%および1.6%に変更して塗布を行い、ドライヤー乾燥条件を適宜変更して、ウェブ出口温度が70℃以下になるように制御して乾燥させた。

【0079】実施例1～6、および比較例1～5のそれについて、前述の乾燥性、塗布面質については、写真印画紙用支持体の状態で評価を行い、得られた写真印画紙用支持体に、引き続いてその表面にコロナ放電処理を施して、乳剤を塗布して、写真印画紙を得た。乳剤塗布後の写真印画紙の状態では、乳剤膜付き性について評価を行い、その結果を表1にまとめる。

#### 【0080】

#### 【表1】

	コーターア方式	グラビア		塗布速度 (m/分)	ゼラチン濃度 (%)	塗布量 (mg/m <sup>2</sup> )	塗布面質					乳剤膜 付き性
		線数 線/インチ	深さ μm				ムラ	筋	白抜け	バキ	総合	
		実施例 1	オフセットグラビア	17	430	150	0.1	50	○	○	○	○
実施例 2	オフセットグラビア	85	120	250	1	100	○	○	○	○	○	○
実施例 3	オフセットグラビア	150	60	200	2	110	○	○	○	○	○	○
実施例 4	オフセットグラビア	250	35	200	5	150	○	○	○	○	○	○
実施例 5	オフセットグラビア	300	20	200	10	200	○～△	△	○	○	△	○
実施例 6	オフセットグラビア	300	20	150	15	300	△	△	○	○	△	○
比較例 1	ロッドブレード	—	—	200	2	90	×	×	△	△	×	△
比較例 2	ブレード	—	—	200	2	90	×	×	△	△	×	△
比較例 3	エアナイフ	—	—	200	2	100	×	×	△	△	×	△
比較例 4	オフセットグラビア	17	430	200	0.08	40	△～×	△～×	△	△	△～×	△
比較例 5	オフセットグラビア	360	16	200	16	260	△～×	△～×	△	△	△～×	△

【0081】実施例1～6においては、オフセットグラビアコーターを使用して得られた写真印画紙用支持体の塗布面質は非常に良好で、かつ写真印画紙としての乳剤膜付き性も良好であることがわかる。しかしながら、比較例1～3のロッドブレードコーター、ブレードコーター、エアナイフコーターを使用して得られた写真印画紙用支持体の塗布面質は悪く、また、写真印画紙としても面質が悪く、乳剤膜付き性も悪めなので、製品としての実用価値は非常に乏しい。

【0082】実施例7～13および比較例6～10実施例7～11および比較例6～10は、彫刻パターンが、三角形の溝が螺旋状に彫られた150線/インチ、深さ60μmのグラビアロールを使用し、ゼラチン濃度2%の塗布液のカラーパンで液付けを行い、塗布速度300m/分で塗布を行った。但し、実施例12は350m/分、実施例13は400m/分の塗布速度で塗布を行った。

【0083】実施例7～13および比較例6、7については、バックアップロール、グラビアロールおよびオフセットロールの回転方向を共に反対方向へ逆転させ、比較例8はグラビアロールを順転、オフセットロールを逆転させ、比較例9は、グラビアロールを逆転、オフセットロールを順転させ、さらに、比較例10では、グラビアロールおよびオフセットロールの回転方向を共に順転させ塗布を行った。グラビアロール、またはオフセットロールの回転方向を表2にまとめる。乾燥条件は、ドライヤー温度設定条件を、ウェブ出口温度が70°Cを超えないように適宜変更して乾燥させた。

【0084】それぞれ、得られた写真印画紙用支持体に、引き続いてその表面にコロナ放電処理を施して、乳剤を塗布し、写真印画紙を得た。これらについて同様な評価を行い、その結果を表2に示す。

#### 【0085】

#### 【表2】

	グラビア		オフセット		塗布速度 (m/分)	塗布量 (mg/m <sup>2</sup> )	塗布面質					乳剤膜 付き性
	回転 方向	速度 (m/分)	回転 方向	速度 (m/分)			ムラ	筋	白抜け	バキ	総合	
実施例 7	逆転	300	逆転	390	300	130	○～△	△	○	○	△	○
実施例 8	逆転	300	逆転	300	300	80	○	○	○	○	○	○
実施例 9	逆転	300	逆転	150	300	60	△	○～△	○	○	△	○
実施例 10	逆転	390	逆転	300	300	50	△	○～△	○	○	△	○
実施例 11	逆転	150	逆転	300	300	120	○～△	△	○	○	△	○
実施例 12	逆転	350	逆転	350	350	80	○	○～△	○	○	○～△	○
実施例 13	逆転	400	逆転	400	400	90	○～△	○～△	○	○	○	○
比較例 6	逆転	300	逆転	400	300	140	△～×	△	○	○	△～×	△
比較例 7	逆転	300	逆転	100	300	30	△～×	△	○	○	△～×	△
比較例 8	順転	300	逆転	300	300	100	△～×	○～△	○	○	△～×	△
比較例 9	逆転	300	順転	300	300	90	△～×	○～△	○	○	△～×	△
比較例 10	順転	300	順転	300	300	80	×	×	○	○	×	△

【0086】実施例7～12の場合、バックアップロール、グラビアロールおよびオフセットロールを逆転させ、塗布した場合、塗布速度、すなわちバックアップロ

は、オフセットロール回転速度が+30%～-50%に回転制御されている場合、300m/分で高速塗布することが可能であり、特に回転方向が反対の逆転してい

であることがわかる。

【0087】これに対し、比較例6のように、バックアップロール回転速度に対して、オフセットロール回転速度が+30%を超えて塗布する場合や、比較例7のようにオフセットロール回転速度が-50%未満で塗布する場合、下引き層塗布面が悪くなり、製品品質上は限度レベルとなり、とても満足できるレベルではなく、このレベルの製品を連続操業することはできない。

【0088】次に、バックアップロールに対して、グラビアロールとオフセットロールを同じ速度で共に逆転させた場合、実施例12、13では、塗布速度が350、400m/minと非常に高速にもかかわらず、ムラや筋が若干悪化する傾向を示すが、写真印画紙用支持体の塗布面質は良好である。

【0089】しかしながら、比較例8、9のグラビアロール、またはオフセットロールのいずれかを順転にした場合は、同じ300m/minの塗布速度でも塗布面質が劣り、また、比較例10のグラビアロールとオフセットロールが共に順転である場合は、前述の実施例3において、200m/minで塗布した場合よりも、遙かに面質が悪化していることが容易にわかり、300m/minの塗布速度でも、さらに塗布面質が劣る結果となり、グラビアロールとオフセットロールを共に逆転させた場合の高速塗布性が優れていることが明らかである。

#### 【0090】実施例14～16

実施例14～16は、彫刻パターンが三角形の溝が螺旋状に彫られた斜線型で、150線/インチ、深さ60μ

mのグラビアロールを使用し、クローズドドクターを用いてゼラチン塗布液の液付けを行い、表3記載の塗布速度300～400m/minで、グラビアロールとオフセットロールの回転方向をそれぞれ逆転させ、ゼラチン濃度2%のゼラチン塗布液を塗布を行った。なお、操業性を確認するため、塗布速度が400m/minの場合は連続48時間、塗布速度が300、350m/minの場合は最長連続120時間塗布を行い、製品製造より48または120時間目で装置内に回流するゼラチン塗布液を目視で観察するとともに、塗布時のゼラチン塗布液の飛散する状態等の操業性を観察し、製造して得られた製品で同様に評価を行った。乾燥条件は、ドライヤー温度設定条件を、ウェブ出口温度が70°Cを超えないように適宜変更して乾燥させた。

#### 【0091】比較例11～16

比較例11～16は、実施例14～16と同様にオフセットグラビアコーラーを使用しグラビアロールとオフセットロールの回転方向をそれぞれ回転させ、液付け方式をクローズドドクターから比較例11～13はカラーパン、また、比較例14～16はファウンテンに変更して、ゼラチン濃度2%の塗布液を液付けを行い、表3記載の塗布速度150～250m/min、それぞれ連続48時間塗布を行った。乾燥条件も同様な手段で乾燥させた。

【0092】これらの結果を表3にまとめる。

#### 【0093】

#### 【表3】

液付け方式	液性 (泡)	塗布 速度 (m/min)	塗布量 (mg/m <sup>2</sup> )	塗布面質					乳剤膜 付き性
				ムラ	筋	白抜け	ハシキ	結合	
実施例14	クロースト・ドクター	○	300	80	○	○	○	○	○
実施例15	クロースト・ドクター	○	350	60	○	○	○	○	○
実施例16	クロースト・ドクター	○	400	70	○	○	○	○	○
比較例11	カラーパン	△	150	80	△	△	△	△	△
比較例12	カラーパン	△～×	200	100	△～×	△～×	△～×	△～×	△
比較例13	カラーパン	×	250	90	×	×	×	×	△
比較例14	ファウンテン	△～×	150	80	△～×	△～×	△～×	△～×	△
比較例15	ファウンテン	×	200	100	×	×	×	×	×
比較例16	ファウンテン	×	250	100	×	×	×	×	×

【0094】実施例16では、400m/minで連続48時間操業しても、塗布面質に特に問題は発生しなかった。また、実施例14、15の場合は、300、350m/minで連続120時間操業しても、塗布面質は良好で全く問題はなかった。これに対して、比較例11の場合、連続操業48時間で、150m/minの塗布時、通常の製品レベルであるが、かなり液ハネ、泡等の発生頻度が急激に多くなる傾向を示し、操業的にはこれ以降連続操業するには好ましい状態ではなく、品質故障を発生する可能性が非常に大きい状態であった。比較例12の場合、塗布速度が350m/minで連続120時間操業しても、塗布面質は良好で全く問題はなかった。これに対して、比較例13の場合、塗布速度が400m/minで連続120時間操業しても、塗布面質は良好で全く問題はなかった。これに対して、比較例14の場合、塗布速度が150m/minで連続48時間操業しても、塗布面質は良好で全く問題はなかった。これに対して、比較例15の場合、塗布速度が200m/minで連続48時間操業しても、塗布面質は良好で全く問題はなかった。これに対して、比較例16の場合、塗布速度が250m/minで連続48時間操業しても、塗布面質は良好で全く問題はなかった。

写真印画紙用支持体上に落下したり、また、カラーパン内で泡が多発して、泡が塗布面に落下して塗布面に品質故障を部分的に僅かながら発生し、製品の品質としては大部分製品限度レベルであるものの、操業を考慮した場合、実用的には不可と判断し、48時間以上操業することはできない。比較例13の場合は、ゼラチン塗布液の液ハネや泡のため、すでに製品として不可の状態であり、実用性は全くなかった。

【0095】また、比較例15、16の場合は、ファウンテンを使用して、低圧でゼラチン含有塗布液を、グラビアロールとオフセットロールの回転方向を逆転させ、ゼラチン濃度2%のゼラチン塗布液を塗布を行った。なお、操業性を確認するため、塗布速度が400m/minの場合は連続48時間、塗布速度が300、350m/minの場合は最長連続120時間塗布を行い、製品製造より48または120時間目で装置内に回流するゼラチン塗布液を目視で観察するとともに、塗布時のゼラチン塗布液の飛散する状態等の操業性を観察し、製造して得られた製品で同様に評価を行った。乾燥条件は、ドライヤー温度設定条件を、ウェブ出口温度が70°Cを超えないように適宜変更して乾燥させた。

飛散が酷くなり、操業性の悪化が著しくなるばかりでなく、飛散した塗布液がウェブ上に落下したり、泡の発生が顕著になる結果、下引き層塗布面を著しく荒らし、製品としては全く不可のものになってしまった。

【0096】実施例17～19および比較例17～22実施例17～19、および比較例17～22のそれぞれグラビアロールは、実操業性を考慮するため、製造に先立ち金属製ドクター刃を使用して、同じ圧力、但し、加圧は通常操業よりも強くして加速試験を実施した。加速試験方法は、グラビアロールをカラーパンに浸漬させ、浸漬させていないグラビアロール表面に刃を当て、ゼラチン濃度2%の塗布液を使用して、連続700時間単体運転を実施した。

【0097】それらの加速試験後グラビアロールを使用して、実施例17～19、比較例17～22は、オフセットグラビアコーナーを使用して、塗布速度300m/

分で、バックアップロール、オフセットロール、グラビアロールをそれぞれ回転速度300m/分で逆転させ、クローズドドクターによる液付け方式により表4記載のゼラチン濃度塗布液の塗布を行った。

【0098】彫刻パターンは、実施例17～19、比較例17、18は、表4記載の線数45～360線/インチ、深さ16～200μmを有する台形に彫られた格子型のもの、比較例19、20は四角錐に彫られたピラミッド型、比較例21、22は三角形の溝が螺旋状に彫られた斜線型を有するグラビアロールをそれぞれ使用し、ゼラチン塗布液の塗布を行い、ドライヤーで乾燥して写真印画紙用支持体を作成した。

【0099】これらの評価結果を表4に示す。

【0100】

【表4】

	グリッピア			ゼラチン 濃度(%) 線/インチ μm	塗布量 (mg/m <sup>2</sup> )	塗布面質					乳剤膜 付き性
	線数 線/インチ	深さ μm	形状			ムラ	筋	白抜け	バキ	総合	
実施例17	85	120	格子型	2	200	○	○～△	○	○	○～△	○
実施例18	150	60	格子型	2	100	○	○	○	○	○	○
実施例19	250	35	格子型	4	120	○～△	○	○	○	○～△	○
比較例17	360	16	格子型	7	110	△	×	×	×	×	△～×
比較例18	45	200	格子型	0.7	90	×	△	○	○	×	△
比較例19	85	120	ピラミッド型	2	40	△～×	×	△～×	△～×	×	△～×
比較例20	150	60	ピラミッド型	2	50	△	×	△～×	△	△～×	△
比較例21	85	120	斜線型	2	60	△	△～×	△	△	△～×	△
比較例22	150	60	斜線型	2	70	○～△	△	○～△	○～△	△	○～△

【0101】実施例17～19の格子型彫刻パターンを使用する場合は、ゼラチン下引き層の面質については特に問題ない。これに対して、同じ格子型の彫刻パターンで、深さが浅い比較例17のグラビアロールを使用しても、下引き層の面質が非常に悪く、筋状のパターンが写真印画紙とした場合にも明白に残存する結果、製品として全く実用性のないものであった。また、同様に格子型彫刻パターンである比較例18のような彫刻パターンが大きいグラビアロール場合は、高速であるがために、彫刻パターンがグラビアロールからオフセットロールに転写される結果、写真乳剤を塗布した写真印画紙上にも、彫刻パターンに起因した塗布ムラを明白に残存するため、製品として全く実用性のないものであった。

【0102】比較例19、20は、ピラミッド型彫刻パターンを有するグラビアロールを使用した場合であるが、ドクター刃によるグラビアロール表面の部分的な摩耗により、幅方向での塗布量が異なり、ムラが発生してしまったり、筋が強く発生しまい製品として不可であり、実用性はなくなる。また、比較例21、22は、斜線型彫刻パターンを有するグラビアロールであるが、ピラミッド型より程度は良いが、やはり部分的な摩耗によ

り、製品として不可である。

【0103】実施例20～22、および比較例23～28は、オフセットグラビアコーナーを使用して、彫刻パターンが150線/インチ、深さ60μmのグラビアロールを使用し、カラーパンによりゼラチン塗布液を液付けして塗布を行った。なお、グラビアロール、およびオフセットロールの回転方向はそれぞれ逆転の状態で、表5記載の塗布速度300～400m/分で、ゼラチン濃度2%の塗布液を塗布した。

実施例20～22

ゼラチン塗布後、第1、2、3の3つのドライヤーゾーンを使用して、表5記載のドライヤー温度設定条件で乾燥させ、下引き層を形成させた。実施例20、21は、第1ドライヤーゾーンから第2、3ドライヤーゾーンへと段階的に温度低くなるような温度勾配を有するように乾燥温度の温度制御を行い乾燥させ、下引き層を形成させた。また、実施例22は、同一の乾燥温度で制御される第2、3ドライヤーゾーンよりも、第1ドライヤーゾーンの温度が高くなるように乾燥温度を制御して乾燥させ、下引き層を形成させた。

【0104】比較例23～25

第1ドライヤーゾーンから第3ゾーンまで同一の乾燥温度で温度制御を行い、乾燥させ下引き層を形成させた。

【0105】比較例26～28

さらに、比較例26～28については、ゼラチン塗布後、第1ドライヤーゾーンから第2、3ゾーンへと乾燥

温度が段階的に高くなるように、温度勾配を有する温度制御を行い、乾燥させ下引き層を形成させた。

【0106】これらの評価結果を表5に示す。

【0107】

【表5】

塗布速度 (m/分)	塗布量 (mg/m <sup>2</sup> )	ドライヤー温度条件				乾燥性	塗布面質					乳剤膜 付き性		
		ドライヤーゾーン(°C)		ウェブ出口	温度(°C)		ムラ	筋	白抜け	ハジキ	総合			
		第1	第2	第3										
実施例20	400	100	170	160	130	70	○	○	○	○	○	○		
実施例21	350	90	170	150	130	65	○	○	○	○	○	○		
実施例22	300	90	160	130	130	60	○	○	○	○	○	○		
比較例23	400	90	150	150	150	75	△	○～△	○～△	○	○	○～△		
比較例24	350	120	145	145	145	75	○～△	○	○～△	○	○	○～△		
比較例25	300	110	140	140	140	70	○	○	○	○	○	○～△		
比較例26	400	80	130	160	170	90	×	△	△	○	○	△		
比較例27	350	90	130	150	160	80	△～×	○～△	○～△	○	○	○～△		
比較例28	300	100	130	140	150	70	△	○～△	○	○	○	○～△		

【0108】実施例20～22の第1ドライヤーゾーンの乾燥温度が第2、3ドライヤーゾーンより高く、さらに、第3ドライヤーゾーンへと乾燥速度が低下するよう温度勾配を有するか、または、第2ドライヤーゾーンと第3ドライヤーゾーンが同一乾燥温度で、ゼラチン塗布液を乾燥させ、下引き層を形成した場合、その塗布面質は良好であり、特に問題はない。

【0109】しかしながら、比較例23の場合、第1～第3ドライヤーゾーンまで同一乾燥温度で乾燥させた場合、300分/mでは特に問題ないが、比較例24、25のように、塗布速度を350m/分以上の高速加工を行うと、乾燥性が低下するとともに、ムラや筋が若干悪化することがわかる。

【0110】さらに、比較例26～28の場合のように、ドライヤー乾燥条件を第1ドライヤーゾーンから第3ドライヤーゾーンへ高くなるようにゼラチン塗布液を乾燥させ、下引き層を形成した場合、塗布速度が速くなければなるほど、ゼラチン塗布液がウェブ上で固化し固定されるまでの時間がなくなり、ウェブが走行中、ゼラチン塗布液がウェブ上で移動し、塗布ムラが発生し、幅方向における部分的な乾燥性が悪化するとともに、乾燥して形成されたゼラチン下引き層の面質も若干低下することがわかる。特に、比較例26の場合、乾燥性が悪く部分的な過乾燥のため、ポリエチレン樹脂被覆層表面の荒れが認められ、製品限度レベル以下の部分が発生するため、実質上製品不可であり、連続操業はできないレベルであった。

【0111】

【発明の効果】本発明の写真印画紙用支持体は、150m/分以上の高速加工時においても、下引き層の均一塗布性に優れるとともに、連続操業性にも優れたものであ

る。また、本発明で得られた写真印画紙用支持体に、乳剤層を設け写真印画紙とした場合、製品故障となる問題の発生は認められない、均一な下引き層を有するものである。また、ゼラチン下引層と写真乳剤層間の接着強度は、従来の塗布方式により得られるゼラチン下引層を有するものに比べて、劣るところがなく、経時的劣化も認められず、実用性の優れたものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で用いるオフセットグラビアコーティング装置の一例を示す概略図である。

【図2】本発明で用いるオフセットグラビアコーティング装置において、ウェブ走行に対して、オフセットロールとグラビアロールが逆回転している場合の一例。

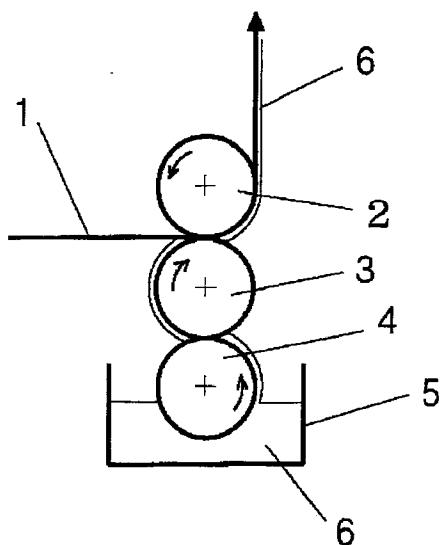
【図3】本発明のオフセットグラビアコーティング装置に、クローズドドクターを付設した場合の一例。

【図4】本発明のクローズドドクターの一例

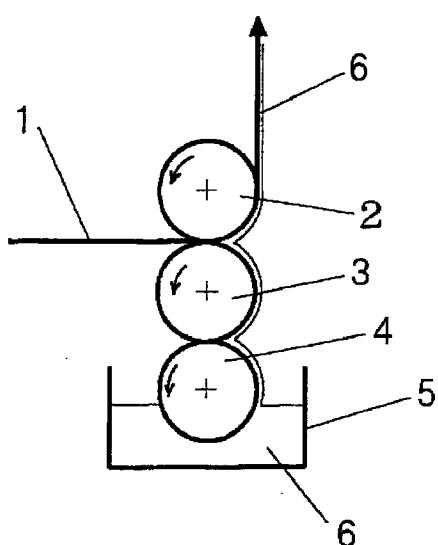
【符号の説明】

- 1 ウェブ
- 2 バックアップロール
- 3 オフセットロール
- 4 グラビアロール
- 5 カラーパン
- 6 塗布液
- 7 クローズドドクター
- 8 スチールドクター刃
- 9 プラスチックドクター刃
- 10 ドクターブレード
- 11 ベースブレード
- 12 ドクター軸
- 13 ドクターブレード固定ノブ

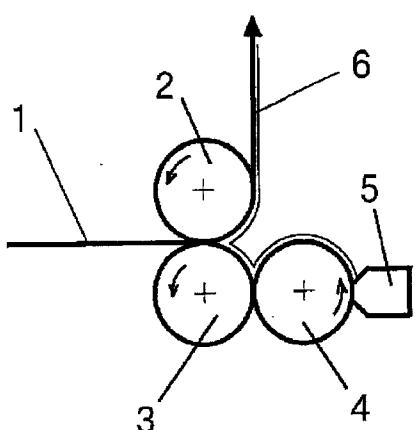
【図1】



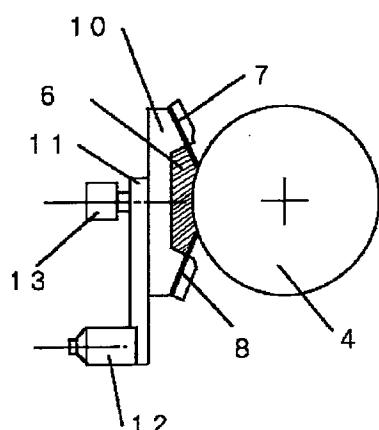
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H023 FA04 FB01 FB05  
 4D075 AC25 AC29 AC34 AC92 AC94  
 AC96 AE03 BB24Z BB93Z  
 CA48 DA04 DB18 DB48 DC27  
 EA05 EA45 EB07 EB13 EB56